

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 4 月 4 日 (04.04.2002)

PCT

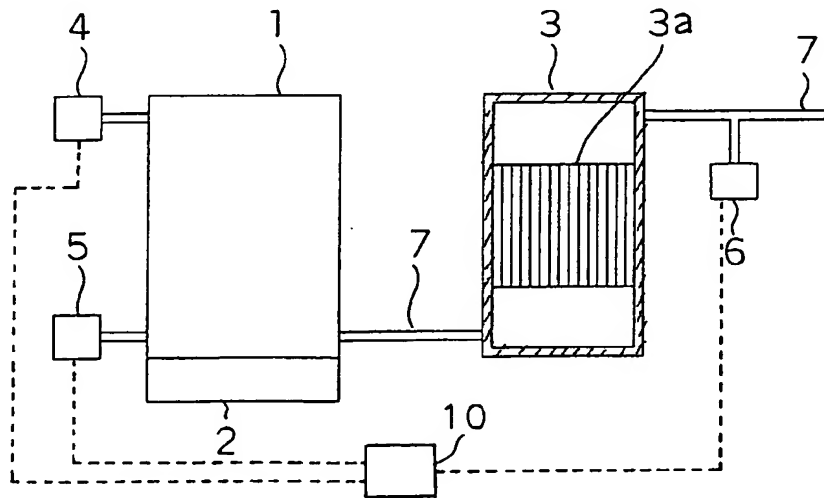
(10) 国際公開番号  
WO 02/26620 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 3/32, 3/48, H01M 8/06 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/08345
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 26 日 (26.09.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-293802 2000 年 9 月 27 日 (27.09.2000) JP  
特願 2000-345254 2000 年 11 月 13 日 (13.11.2000) JP  
特願 2000-383347 2000 年 12 月 18 日 (18.12.2000) JP
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鶴飼邦弘 (UKAI, Kunihiro) [JP/JP]; 〒630-0213 奈良県生駒市東生駒2-207-1-B12 Nara (JP). 田口 清 (TAGUCHI, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒538-0052 大阪府大阪市鶴見区横堤4-11-4-102 Osaka (JP). 富澤 猛 (TOMIZAWA, Takeshi) [JP/JP]; 〒630-0123 奈良県生駒市真弓南1丁目12-12 Nara (JP). 吉田 豊 (YOSHIDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒518-0746 三重県名張市梅が丘北1-308 Mie (JP). 藤原誠二 (FUJIWARA, Seiji) [JP/JP]; 〒532-0022 大阪府大阪市淀川区野中南1-4-40 淀川寮902 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN FORMING DEVICE

(54) 発明の名称: 水素生成装置



(57) Abstract: Since steam-reforming reaction is attended by formation of carbon monoxide as a by-product, a converter for causing water and carbon monoxide to shift-react is often used additionally. Generally, in stabilized operation, almost no increase in carbon monoxide concentration is observed. However, conditions for using a catalyst in the converter will vary owing to some external cause or other, presenting a problem that carbon monoxide concentration increases. In a device for feeding hydrogen gas from a gas feeder (1) to a converter, which comprises a reformer (1) including carbon monoxide and steam, and a converter (3) provided with a conversion catalyst (3a), the hydrogen gas outlet port of the converter is provided with a carbon monoxide concentration detecting means (6), so that when the detected value of carbon monoxide concentration in the carbon monoxide concentration detecting means (6) becomes larger than a preset value, the amount of steam in the gas feeder (1) is increased.

[続葉有]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/026620

発行日 平成16年2月5日(2004. 2. 5)

(43) 国際公開日 平成14年4月4日(2002. 4. 4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

C O 1 B 3/38

C O 1 B 3/38

C O 1 B 3/48

C O 1 B 3/48

H O 1 M 8/06

H O 1 M 8/06

G

// H O 1 M 8/10

H O 1 M 8/10

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

出願番号 特願2002-530411 (P2002-530411)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2001/008345  
 (22) 国際出願日 平成13年9月26日(2001. 9. 26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-293802 (P2000-293802)  
 (32) 優先日 平成12年9月27日(2000. 9. 27)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-345254 (P2000-345254)  
 (32) 優先日 平成12年11月13日(2000. 11. 13)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-383347 (P2000-383347)  
 (32) 優先日 平成12年12月18日(2000. 12. 18)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, US

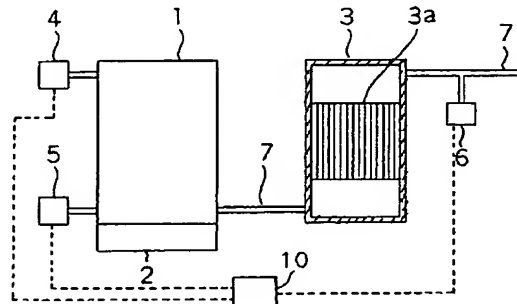
(71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100092794  
 弁理士 松田 正道  
 (72) 発明者 鶴飼 邦弘  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 (72) 発明者 田口 清  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 (72) 発明者 富澤 猛  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素生成装置

## (57) 【要約】

水蒸気改質反応では一酸化炭素が副成分として生成するため、水と一酸化炭素をシフト反応させる変成部が併用されることが多い。一般的に安定し運転する場合、一酸化炭素濃度の増加はほとんど見られない。しかし、何らかの外的要因により変成部での触媒使用条件が変化することにより、一酸化炭素濃度が増加する課題がある。一酸化炭素と水蒸気を含む改質部1と、変成触媒体3aを設けた変成部3を具備し、ガス供給部1より変成部に水素ガスを供給する装置において、変成部の水素ガス出口に一酸化炭素濃度検手段6を設け、一酸化炭素濃度検出手段での一酸化炭素濃度検出量が設定値より大きくなった場合、ガス供給部1での水蒸気量を増加させる。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気を含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、  
前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給をうけ、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、  
前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、  
前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなった場合、  
前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置。

10

**【請求項 2】**

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気とを含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、  
前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、  
前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給をうけ、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、  
前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、  
前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域内にある場合は、  
前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置。

20

30

**【請求項 3】**

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気を含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、  
前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、  
前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段と、  
前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給をうけ、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段とを備え、  
前記温度調節手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ、前記温度検出手段が検出する温度があらかじめ設定した値域の外に有る場合に、前記ガスの温度を調節する水素生成装置。

40

**【請求項 4】**

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気とを含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、

50

前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、  
前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段と、  
前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給を受け、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、  
前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、  
前記温度調節手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ、前記温度検出手段が検出する温度があらかじめ設定した値域の外に有る場合に、前記ガスの温度を調節し、  
前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域内にある場合は、  
前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置。

【請求項 5】

前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域より低くなった場合、  
前記温度調節手段は、前記ガスの温度を上げる請求項 3 または 4 に記載の水素生成装置。

【請求項 6】

前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域より高くなった場合、  
前記温度調節手段は、前記ガスの温度を下げる請求項 3 または 4 に記載の水素生成装置。

【請求項 7】

少なくとも水素および一酸化炭素を含有する水素ガスを供給するガス供給部と、  
前記一酸化炭素を反応させる浄化触媒体を有する浄化部と、  
前記浄化部に供給される水素ガスおよび／または前記浄化部を加熱する加熱手段とを備えた水素生成装置。

【請求項 8】

前記浄化部に設けられた温度検出部と、  
少なくとも前記加熱手段を制御する制御手段とをさらに備え、  
前記制御手段は、装置起動時に前記加熱手段を作動させ、前記温度検出部で検出される温度が、あらかじめ設定した温度以上になるよう制御する請求項 7 に記載の水素生成装置。

【請求項 9】

前記浄化部に供給される水素ガスおよび／または前記浄化部を冷却する冷却手段をさらに備え、  
前記制御手段は、装置起動後、前記温度検出部で検出される温度が、あらかじめ設定した温度範囲になるよう前記加熱手段および前記冷却手段を制御する請求項 8 に記載の水素生成装置。

【請求項 10】

前記加熱手段として P T C ヒーターを用いた請求項 7 に記載の水素生成装置。

【請求項 11】

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気とを含む水素ガスを生成するガス供給部と、  
前記ガス供給部から前記水素ガスの供給を受ける、変成触媒体を設けた変成部と、  
前記変成部から前記水素ガスの供給を受ける、浄化触媒体を設けた浄化部と、  
前記浄化触媒体に関する温度を検出する浄化温度検出部と、

前記変成部および／または前記浄化部における、前記一酸化炭素の濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、

前記浄化部から供給される水素ガスの供給量を制御する制御手段とを備え、

前記制御手段は、起動時に前記一酸化炭素濃度検出手段での検出濃度があらかじめ設定した値より低く、かつ前記浄化温度検出手段の検出温度があらかじめ設定した値より高くなった場合に、前記浄化部から水素ガスの供給を開始する水素生成装置。

【請求項 1 2】

前記浄化温度検出部は、前記浄化触媒体に関する温度として、前記浄化触媒体通過後のガス温度を検出する請求項 1 1 に記載の水素生成装置。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 2 のいずれかに記載の水素生成装置と、

前記水素生成装置から水素ガスの供給をうけて動作する燃料電池発電部とを備えた燃料電池装置。

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 1 5】

請求項 2 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 1 6】

請求項 3 に記載の水素生成装置の、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 1 7】

請求項 4 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段と、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 1 8】

請求項 8 に記載の水素生成装置の、少なくとも前記加熱手段を制御する制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 1 9】

請求項 1 1 に記載の水素生成装置の、前記浄化部から供給される水素ガスの供給量を制御する制御手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 2 0】

請求項 1 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 2 1】

請求項 2 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 2 2】

請求項 3 に記載の水素生成装置の、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 2 3】

請求項 4 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または

10

20

30

40

50

前記水の供給量を制御する供給量制御手段と、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 24】

請求項 8 に記載の水素生成装置の、少なくとも前記加熱手段を制御する制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 25】

請求項 11 に記載の水素生成装置の、前記浄化部から供給される水素ガスの供給量を制御する制御手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

10

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、原料となる炭化水素成分と水とを改質して水素ガスを生成する水素生成装置等に関する。

背景技術

エネルギーを有効に利用できる分散型発電装置として、発電効率の高い燃料電池を用いたコージェネレーションシステムが注目されている。

その一つの高分子型燃料電池等燃料電池は、水素を燃料として発電する。現在水素は燃料インフラとして整備されていないため、設置場所で生成させる必要がある。そこで、天然ガス、LPG等の炭化水素成分、メタノール等のアルコール、あるいはナフサ成分等の原料と水を改質触媒を設けた改質部で反応させ水素を発生させる、水蒸気改質法、オートサーマル法が水素生成法として行われている。

20

第1の従来の技術として、図11は、従来の技術による水素生成装置110の構成図である。図において、改質部111は原料供給部112および水供給部113から原料および水の供給を受けて、水素ガスを発生する手段、改質加熱部111aは改質部111を加熱する手段、変成部114は変成触媒体114aを備え、これによって水素ガスを反応させる手段、ガス通気経路115は改質部111と変成部114を連通させる手段であり、ガス通気経路116は、変成部114から、図示しない浄化部へ水素ガスを供給するための手段である。

30

このような水素生成装置における水と原料の改質反応では、一酸化炭素が副成分として生成する。特に低温で作動する高分子型燃料電池では、一酸化炭素が燃料電池電極触媒の被毒成分となるため、水と一酸化炭素を水素と二酸化炭素にシフト反応させる変成部、および一酸化炭素を酸化あるいはメタン化反応させる浄化部が併用される。ただし図11に示す構成において、浄化部は省略した。

変成部114では、変成触媒体としてFe-Cr系触媒、Cu-Zn系触媒を用い、一酸化炭素を約0.5%程度の濃度まで低減されている。また、浄化部では、白金系貴金属であるPtあるいはRu系触媒を用い一酸化炭素を選択的に酸化あるいはメタン化をして、最終的に20ppm程度のレベルまで低減する構成がとられている。

第2の従来の技術として、燃料電池コージェネレーションシステムに用いられる燃料電池の多く、例えば実用化されているリン酸型燃料電池や、開発が進められている固体高分子型燃料電池は、水素を燃料として発電する。しかし、水素はインフラとして整備されていないため、システムの設置場所で生成させる必要がある。

40

水素生成方法の一つとして、水蒸気改質法がある。天然ガス、LPG、ナフサ、ガソリン、灯油等の炭化水素系、メタノール等のアルコール系の原料を水と混合して、改質触媒を設けた改質部で水蒸気改質反応させ、水素を発生させる方法である。

この水蒸気改質反応では一酸化炭素が副成分として生成するが、一酸化炭素は燃料電池電極触媒を劣化させるため、特に固体高分子型燃料電池に対しては、水と一酸化炭素を水素と二酸化炭素にシフト反応させる変成部と、一酸化炭素を酸化ガス（通常は空気）によって選択酸化反応させる浄化部が併用されることが多い。

50

それぞれの反応部における触媒は反応温度が相違するため、安定した水素供給を行うためには触媒を反応温度に制御する必要がある。改質部は約700℃、変成部では200℃から500℃程度、浄化部では100℃から250℃程度で各触媒が有効に作用する。したがって各触媒温度をその範囲に制御する方法が必要になる。

また、起動時においては、水素生成装置上流に位置する改質部の温度が高いため、改質部からの熱、例えば、水素ガスの保有する顕熱、あるいは改質部に設けた加熱部の余剰熱で、変成部および浄化部を加熱して、立ち上げる構成が用いられることが多い。

しかし、改質部からの水素ガスの熱で変成部、浄化部を順次加熱する従来の加熱方法では、最下流に設けてある浄化部の触媒温度が反応温度にまで上昇するには長時間かかっていた。例えば、頻繁に起動停止を行うことが想定される家庭用に用いる場合では、総合効率を高めるためにも起動時間をできるだけ短縮することが望まれていた。

また、装置の定常時においては、一般に浄化部の温度が約100℃以上で一酸化炭素と酸化ガス（通常は空気）による選択酸化反応が進行する。選択酸化反応は発熱反応であるため、反応が進行すると放熱よりも発熱による熱量が高くなる。その結果、浄化部の温度が上昇しつづけることがあったため、冷却ファン、冷却水等の冷却手段によって浄化部の温度制御を行っていた。しかし、負荷変動等により反応条件が変化し、発熱量が大きく低下してしまうと結果的に過冷却となってしまう、浄化部で一酸化炭素が低減できなくなることがあった。

第3の従来の技術として、燃料電池を用いたコージェネレーションシステムに用いられる、高分子型燃料電池等の燃料電池は、水素を燃料として発電する。現在水素は燃料インフラとして整備されていないため、設置場所で生成させる必要がある。そこで、天然ガス、LPG等の炭化水素成分、メタノール等のアルコール、あるいはナフサ成分等の原料と水を、改質触媒を設けた改質部で反応させ水素を発生させる水蒸気改質法およびオートサーマル法が水素生成法として用いられている。

この水と原料から水素を生成する改質反応では、一酸化炭素が副成分として生成される。この一酸化炭素は、特に低温で作動する高分子型燃料電池では燃料電池電極触媒の被毒成分となる。そこで高分子型燃料電池用の水素生成装置では、水と一酸化炭素を、水素と二酸化炭素にシフト反応させる変成部、および一酸化炭素を酸化あるいはメタン化反応させる浄化部が併用される。変成部では、Fe-Cr系触媒、Cu-Zn系触媒を用い、約0.5%程度の濃度まで低減されている。また、浄化部では、白金系貴金属であるPtあるいはRu系触媒を用い一酸化炭素を選択的に酸化あるいはメタン化して、最終的に20ppm程度のレベルまで低減する構成がとられている。

ところで、第1の従来の技術として、図11に示す水素生成装置において、浄化部で一酸化炭素を効果的に低減するには、変成部114で一酸化炭素を安定して低減して、一酸化炭素濃度を安定させる必要がある。

このとき、供給するガス流量等の動作条件を一定とし、変成部114における触媒使用条件が一定となるように運転することで、一酸化炭素濃度を安定化させることができる。しかしこの方法では、実際の一酸化炭素の濃度が安定か不安定かに関わらず、あらかじめガス流量を固定していることから、燃料電池の発電量に対応して供給ガス流量を変化させることは難しい。また、装置のおかれた外部環境等の要因によって、同一の動作条件に関わらず一酸化炭素の濃度が増えるような場合には、対応することができなかった。

また、変成触媒体の初期特性に基づき、触媒の温度および供給水蒸気量等の運転条件から一酸化炭素濃度を予め類推した上で、水素生成装置を運転する方法も可能である。しかしこの方法では、起動停止を繰り返す断続運転等で触媒活性が低下する等、同一条件で運転しているにもかかわらず、変成部出口で一酸化炭素濃度が増加する場合には対応できない。

以上のように、第1の課題として、従来の水素生成装置においては、浄化部で一酸化炭素の濃度を効果的に低減させるため、変成部に一酸化炭素の濃度を安定させることは困難であった。

次に、上述した第2の従来の技術としての水素生成装置において、安定的な水素生成のた

10

20

30

40

50



めには速やかに各部温度を所定温度まで上昇させることが必要であるが、従来の水素生成装置では、浄化部が水素生成装置の最下流にあるため、水素ガスの熱が伝わりにくく、また浄化部には熱容量の大きな浄化触媒体があるため、浄化触媒が作用する温度に上昇するまでに長時間を費やし、その結果、浄化触媒体を最適反応温度まで加熱するための時間、すなわち起動時間が長くなるものであった。

従って、特に家庭での使用を目的としたような起動停止が頻繁に行われる装置では、起動時間の短縮が装置操作上の大きな課題となるものである。

また、通常、炭化水素系またはアルコール系の原料を水蒸気改質する場合、炭素析出を防止するために、水を多少過剰に供給するため、改質部を出た後のガスは少なからず水蒸気を含むものである。

起動時には浄化部の温度は水素ガスの露点以上になっていないため、水素ガスが浄化部を通過する際に水素ガス中の水蒸気が凝縮し、触媒上にたまり、担持させた触媒が剥離するなどして、触媒活性が低下することがある。

発電量の小さい（例えば家庭での使用を考慮した）燃料電池では、装置の起動停止を頻繁に行うことが想定されるので、起動停止を頻繁に行った場合、その都度水の凝縮が起こるため触媒活性の低下が進行し、長期間使用時において浄化部出口ガス中の一酸化炭素濃度が徐々に増加する場合があった。

特に、固体高分子型燃料電池に水素を供給する水素生成装置として用いる場合、一酸化炭素の増加は発電特性を大きく低下させるため、これを防止する方策が必要であった。

また、定常時においては、供給する原料ガスを減らす等の負荷変動の際、浄化部に供給される水素ガス中の一酸化炭素量が低下するため、浄化部での反応による発熱量が低下してしまう。その結果、冷却手段を停止させても、発熱量の低下には対応できずに温度が低下し、浄化部での一酸化炭素の選択酸化反応が起こりにくくなり、結果的に浄化部出口ガス中の一酸化炭素濃度が増加するという現象があった。

また、特開平10-324501号公報には、燃焼器を用いて選択酸化反応が進行する浄化部を加熱する方法が提案されているが、この方法では、負荷変動等での反応条件の変化による温度変化に即座に対応することは難しく、また、燃焼ガスの配管等、構成上において煩雑となり、またそれに対する制御も煩雑となる。その結果、装置の大型化、部品点数の増大、コスト増加などの課題が生じる。なお、上記特開平10-324501号公報の開示は、そっくりそのまま引用（参照）することによって、一体化する。

次に、上述した第3の従来の技術としての水素生成装置に関して、コージェネレーションシステムに用いられる高分子型燃料電池は低温で作動する特徴がある。従って、起動から発電にかかる時間の短縮が可能となる。そこで水素生成装置でも、起動後に速やかに水素ガスを燃料電池に供給することが望まれている。

一酸化炭素濃度を十分に低減してから供給する必要があるため、例えば特開2000-154002公報の技術のように、水素ガス中の一酸化炭素濃度を測定し、その値を基に水素生成装置から燃料電池へのガス供給がなされることが多い。その一酸化炭素濃度は、赤外線吸収を用いたセンサー等で測定する事が可能である。センサーを用い、その濃度が十分に低減できたことを確認した後、燃料電池に供給することで、燃料電池電極触媒の一酸化炭素被毒が防止できる。なお、上記特開2000-154002公報の開示は、そっくりそのまま引用（参照）することによって、一体化する。

しかし、一酸化炭素を安定的に低減するには、変成および浄化部を適正条件で作動させる必要がある。特に水素生成装置起動時には、改質部、変成部および浄化部の各触媒を常温からその作動温度まで順次加熱するため触媒使用条件が不安定となりやすく、一度低下した一酸化炭素濃度が、大きく変化する場合がある。

その結果、第3の課題として、一酸化炭素濃度センサーで測定した一酸化炭素濃度のみを基準に燃料電池に水素ガスを供給する場合、安定した水素ガスの供給が困難であったり、燃料電池電極触媒の一酸化炭素被毒が起きることがあるという課題があった。

発明の開示

本発明は上記第1の課題を解決するためになされたものであり、変成部で一酸化炭素を安

10

20

30

40

50

定して低減しながら、水素を安定供給することが可能な水素生成装置を提供するものである。

本発明は、上記第2の課題を解決するためになされたものであり、簡素な構成、かつ単純な制御で浄化部の温度を速やかに上昇させ、起動時間の短縮や、触媒反応性の維持を実現し、浄化部出口ガス中の一酸化炭素濃度を低濃度で安定させることができる水素生成装置を提供することを目的とする。

本発明は、上記第3の課題を解決するためになされたものであり、一酸化炭素濃度の低い水素を安定供給できる水素生成装置を提供することを目的とする。

上記の目的を達成するために、第1の本発明（請求項1に対応）は、原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気を含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、

前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給をうけ、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、

前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、

前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなった場合、

前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、

前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、

前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置である。

また、第2の本発明（請求項2に対応）は、原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気とを含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、

変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、

前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、

前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給をうけ、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、

前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、

前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域内にある場合は、

前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、

前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、

前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置である。

また、第3の本発明（請求項3に対応）は、原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気を含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、

変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、

前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、

前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段と、

前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給をうけ、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段とを備え、

前記温度調節手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ、前記温度検出手段が検出する温度があらかじめ設定した値域の外に有る場合に、前記ガスの温度を調節する水素生成装置である。

また、第4の本発明（請求項4に対応）は、原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化

10

20

30

40

50

炭素と水蒸気とを含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、

前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、

前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段と、

前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給を受け、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、

前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、

前記温度調節手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ、前記温度検出手段が検出する温度があらかじめ設定した値域の外に有る場合に、前記ガスの温度を調節し、

前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域内にある場合は、

前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、

前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、

前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置である。

また、第5の本発明（請求項5に対応）は、前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域より低くなった場合、

前記温度調節手段は、前記ガスの温度を上げる第3または第4の本発明の水素生成装置である。

また、第6の本発明（請求項6に対応）は、前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域より高くなった場合、

前記温度調節手段は、前記ガスの温度を下げる第3または第4の本発明の水素生成装置である。

このとき、上記第1から第6の本発明において、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度に対するあらかじめ設定した値とは、前記変成部において許容できる前記一酸化炭素の濃度に関連して定められる値であり、その具体的な値の一例としては、0.8%、もしくは5000ppmであるのが望ましい。

また、上記第1から第6の本発明において、前記温度検出手段が検出する温度に対するあらかじめ設定した値域とは、前記変成触媒体の温度と、前記一酸化炭素の濃度との関係に関連して定められる値であり、その具体的な値の一例としては、上限温度は280℃、下限温度は100℃として、この値域内にて定めるのが望ましい。

また、第7の本発明（請求項7に対応）は、少なくとも水素および一酸化炭素を含有する水素ガスを供給するガス供給部と、

前記一酸化炭素を反応させる浄化触媒体を有する浄化部と、

前記浄化部に供給される水素ガスおよび／または前記浄化部を加熱する加熱手段とを備えた水素生成装置である。

また、第8の本発明（請求項8に対応）は、前記浄化部に設けられた温度検出部と、

少なくとも前記加熱手段を制御する制御手段とをさらに備え、

前記制御手段は、装置起動時に前記加熱手段を作動させ、前記温度検出部で検出される温度が、あらかじめ設定した温度以上になるよう制御する第7の本発明の水素生成装置である。

このとき、第8の本発明のあらかじめ設定した温度とは、前記浄化部内における水蒸気の凝縮に関連する温度であることが望ましく、その具体的な温度の一例としては、約140℃であることが望ましい。

10

20

30

40

50

また、第 9 の本発明（請求項 9 に対応）は、前記浄化部に供給される水素ガスおよび／または前記浄化部を冷却する冷却手段をさらに備え、前記制御手段は、装置起動後、前記温度検出部で検出される温度が、あらかじめ設定した温度範囲になるよう前記加熱手段および前記冷却手段を制御する第 8 の本発明の水素生成装置である。

このとき、第 9 の本発明のあらかじめ設定した温度範囲とは、その下限は前記浄化部内における水蒸気の凝縮に関連する温度であることが望ましく、その具体的な温度の一例としては、約 140℃であるのが望ましい。また前記温度範囲の上限は、前記浄化部内における一酸化炭素を効果的に低減できる前記浄化触媒体の温度の上限であるのが望ましく、その具体的な一例としては、約 230℃であるのが望ましい。

10

また、第 10 の本発明（請求項 10 に対応）は、前記加熱手段として PTC ヒーターを用いた第 7 の本発明の水素生成装置である。

また、第 11 の本発明（請求項 11 に対応）は、原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気とを含む水素ガスを生成するガス供給部と、前記ガス供給部から前記水素ガスの供給を受ける、変成触媒体を設けた変成部と、前記変成部から前記水素ガスの供給を受ける、浄化触媒体を設けた浄化部と、前記浄化触媒体に関する温度を検出する浄化温度検出部と、前記変成部および／または前記浄化部における、前記一酸化炭素の濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、

前記浄化部から供給される水素ガスの供給量を制御する制御手段とを備え、

20

前記制御手段は、起動時に前記一酸化炭素濃度検出手段での検出濃度があらかじめ設定した値より低く、かつ前記浄化温度検出手段の検出温度があらかじめ設定した値より高くなった場合に、前記浄化部から水素ガスの供給を開始する水素生成装置である。

このとき、第 11 の本発明の前記一酸化炭素濃度検出手段での検出濃度に対するあらかじめ設定した値とは、前記変成部および／または前記浄化部における水素ガス内で許容できる前記一酸化炭素の濃度に関連して定められた値であるのが望ましく、その具体的な値の一例としては、5000 ppm であるのが望ましい。

また、第 11 の本発明の前記浄化温度検出手段での検出温度に対する予め設定した値とは、少なくとも検出温度と前記一酸化炭素との関係に応じて定められた値であるのが望ましく、その具体的な値の一例としては、100℃～250℃の範囲内にあるものが望ましい

30

。また、第 12 の本発明（請求項 12 に対応）は、前記浄化温度検出部は、前記浄化触媒体に関する温度として、前記浄化触媒体通過後のガス温度を検出する第 13 の本発明の水素生成装置である。

また、第 13 の本発明（請求項 13 に対応）は、請求項 1 から 12 のいずれかに記載の水素生成装置と、

前記水素生成装置から水素ガスの供給をうけて動作する燃料電池発電部とを備えた燃料電池装置である。

また、第 14 の本発明（請求項 14 に対応）は、第 1 の本発明の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムである。

40

また、第 15 の本発明（請求項 15 に対応）は、第 2 の本発明の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムである。

また、第 16 の本発明（請求項 16 に対応）は、第 3 の本発明の水素生成装置の、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムである。

また、第 17 の本発明（請求項 17 に対応）は、第 4 の本発明の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段と、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段との

50

全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムである。

また、第18の本発明（請求項18に対応）は、請求項8に記載の水素生成装置の、少なくとも前記加熱手段を制御する制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムである。

また、第19の本発明（請求項19に対応）は、第11の本発明の水素生成装置の、前記浄化部から供給される水素ガスの供給量を制御する制御手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムである。

また、第20の本発明（請求項20に対応）は、第1の本発明の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体である。 10

また、第21の本発明（請求項21に対応）は、第2の本発明の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体である。

また、第22の本発明（請求項22に対応）は、第3の本発明の水素生成装置の、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体である。

また、第23の本発明（請求項23に対応）は、第4の本発明の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段と、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体である。 20

また、第24の本発明（請求項24に対応）は、第8の本発明の水素生成装置の、少なくとも前記加熱手段を制御する制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体である。

また、第25の本発明（請求項25に対応）は、第11の本発明の水素生成装置の、前記浄化部から供給される水素ガスの供給量を制御する制御手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより 30  
処理可能な媒体である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

（実施の形態1）

図1は本発明による水素生成装置の実施の形態の要部縦断面図である。図1において、1は、本発明の水素ガス供給部に相当する、水蒸気改質反応の改質触媒を設けた改質部である。改質触媒体は、貴金属をアルミナ基体に担持したもの（N. E. ケムキャット社から購入）を用いた。2は、改質部の加熱部で、本構成では火炎バーナーを加熱手段とした。3は、変成触媒体3aを納めた変成部である。変成触媒体3aは、PtとCe酸化物とを構成材とした触媒をコージライトハニカムに担持して構成したものをを用いた。4は水蒸気改質反応のための炭化水素を主成分とする原料供給部、5は水供給部である。7は、改質部1および変成部3で構成するガス通気経路で、改質部1、変成部3の順でガスを流し変成部3に出口を有する。6は、変成部3出口のガス経路7に設けた一酸化炭素濃度検出部である。なお検出部は、一酸化炭素の赤外線吸光特性を利用し、変成部3後ガス中のその濃度を測定するものである。また、10は、本発明の供給量制御手段に相当する供給量制御部で、遺産か炭素濃度検出部6の検出する濃度に基づき、原料供給部4および水供給部5から改質部1に供給される原料、水の供給量をそれぞれ制御するものである。 40

次に本実施の形態の水素生成装置における、水素供給時の装置動作について説明するとともに、これにより、本発明の水素生成装置の制御方法の一実施の形態について説明を行う。

まず、改質加熱部 2 を作動させ、改質部 1 の改質触媒体 1 a を 700 から 750℃ の温度に加熱する。なお、本実施の形態では、改質加熱部 2 として火炎バーナーを用いたが、本発明はこれに限定されず、目的の加熱温度が達せられる加熱手段であればその具体的な構成には限定されない。

次いで、供給量制御部 10 の制御により、原料である炭化水素成分を原料供給部 4 から、水を水供給部 5 から加熱中の改質触媒体に供給し、水蒸気改質反応を進行させる。改質部 1 後のガスは、ガス通気経路 7 を通して変成部 3 に通気する。

変成部 3 では、変成触媒体 3 a により改質部 1 後のガス中の一酸化炭素と水蒸気を、二酸化炭素と水素に変成反応させる。変成後のガス中の一酸化炭素濃度は、変成部 3 出口のガス経路 7 に設けた一酸化炭素濃度検出部 6 で測定する。

変成部 3 では、一酸化炭素と水を反応させて一酸化炭素を低減させる。従って、改質部 1 へ供給する水を増加させ、変成部 3 へ供給する水蒸気量を増加させることにより、一酸化炭素を低減できる。

ここで図 2 に、Pt および Ce 酸化物を調製し作成した触媒の触媒特性を示す。図 2 a は、一酸化炭素 10%、二酸化炭素 10%、水素 80% のガスを、露点 65℃ および露点 70℃ に調整し、触媒に通気した時の、触媒温度と一酸化炭素濃度の関係を示したものである。図に示すように、露点の増加すなわち水蒸気量の増加により、一酸化炭素と水との反応平衡が移動し、水素ガス中の一酸化炭素が低減できることがわかる。

なお、図 2 に示す触媒特性は、触媒量、触媒種、供給ガス流量等の触媒使用条件で相違するものであるが、一酸化炭素と水との反応平衡の考え方には問題はない。

そこで本実施の形態では、一酸化炭素を安定的に低減するため、図 2 に示す測定結果等に基づき、一酸化炭素濃度検出部 6 での一酸化炭素濃度検出量に対して、上限となる値をあらかじめ設定し、供給量制御部 10 は、一酸化炭素濃度検出量が、その設定された値を超すと、水供給部 5 から改質部 1 への水供給量を増加させるよう制御を行う。

これにより、変成部 3 における処理後にも一酸化炭素濃度が増加した場合でも、容易に水素ガス中の一酸化炭素を低減することを可能とした。特に変成触媒体 3 a がどのような状態であっても、供給する水の量を増加させることで反応平衡を移動させ、一酸化炭素は低減できるため、一酸化炭素濃度検出部 6 と組み合わせた制御により瞬間的な一酸化炭素増加時にも対応が可能となる。

なお、水供給部 5 からの水供給量を増加させたにも関わらず、一酸化炭素の濃度の低下が検出されない、すなわち一酸化炭素の低減がみられない場合は、供給量制御部 10 は、原料供給部 4 からの、炭化水素を主成分とする原料の供給を低減するように制御を行ってもよい。原料の供給量を低減した場合、原料に対する水の割合が大きくなり、結果として水の供給量を増加させる操作と同様の効果が得られるからである。

さらに、供給量制御部 10 は、原料供給部 4 からの原料の低減に加えて、水供給部 5 からの水供給量の低減を行うように制御を行ってもよい。この場合、変成触媒体 3 a を通過するガス流量が低下し、一酸化炭素と水との変成反応に対しての触媒量が相対的に増加するため、一酸化炭素濃度の低減を可能とする。

なお、装置構成、変成触媒種および変成後のガスの使用条件等により、一酸化炭素の上限となる値および供給水量等運転条件は適正化する必要がある。

例えば、固体高分子型燃料電池に水素ガスを供給する場合は、固体高分子型燃料電池の動作条件、触媒構成に依存するが、少なくとも 10000 ppm 以下、発電動作を安定にするためには、5000 ppm 以下にすることが望ましい。従って、一酸化炭素濃度検出部 6 の設定値は、動作条件を考慮し、約 5000 ppm とするのが望ましい。

(実施の形態 2)

図 3 は本発明の実施の形態 2 による水素生成装置の要部縦断面図である。本実施の形態は、図 1 に示す実施の形態 1 とほぼ同一構成であり、同一の部分の説明は省略し相違点のみを説明する。相違点は、変成部 3 に、変成触媒体 3 a の温度を検出する温度測定部 8、および改質部 1 と変成部 3 の間のガス経路 7 にガス温度調節部 9 を設け、供給量制御部 10 は、ガス温度調節部 9 の検出した温度にも基づき制御動作を行うようにした点である。こ

10

20

30

40

50

ここでガス温度調整部 9 には、ガス加熱用の電気ヒータおよび冷却用の空冷ファンを組み合わせた構成を有し、とした。なお、温度測定部 8 は、本発明の温度検出手段に相当するものであり、ガス温度調節部 9 は、本発明の温度調節手段に相当するものである。

以上のような本実施の形態による水素生成装置の動作は、実施の形態 1 とほぼ同様であり、変成部 3 で、改質部 1 にて生成した水素ガスに混合した一酸化炭素の低減を行う。

ここで実施の形態 1 との相違点は、ガス温度調整部 9 において、温度測定部 8 の変成触媒体測定温度と比較考量するため、予め設定した値として上限および下限値を設け、一酸化炭素濃度検出部 6 で測定した変成後のガス中の一酸化炭素濃度が、実施の形態 1 と同様の上限値より増加し、かつ変成触媒体測定温度が上記上限を越した場合にガス温度調整部 9 が作動し変成触媒体 3 a の温度を低下させる点、および一酸化炭素濃度検出部 6 で測定した変成後のガス中の一酸化炭素濃度が、実施の形態 1 と同様の上限値より増加し、かつ変成触媒体測定温度が上記下限値を下回った場合にガス温度調整部 9 が作動し、変成触媒体 3 a の温度を上昇させる点である。

変成部 3 における変成処理後の水素ガスにおける一酸化炭素増加の原因として、変成触媒体温度の低下および増加がある。図 2 に示す湿度—一酸化炭素濃度間の関係よりも、変成触媒体後の一酸化炭素濃度は、変成触媒体の触媒体温度に依存し、触媒体温度の増加に伴い一酸化炭素濃度は低下するが、ある所定の温度（約 260℃～265℃の間）を境に触媒体温度の増加に伴い一酸化炭素濃度は増加することがわかる。

一酸化炭素と水との変成反応は発熱反応（約 41.2 kJ / C O m o l）であるため、触媒体温度の増加に伴い、一酸化炭素濃度は増加する。

一方、触媒体温度が低い場合、反応速度が低下するため、一酸化炭素濃度は増加するためである。

そこで、本実施の形態では、変成触媒体 3 a の温度変化および変成部通過後のガス中の一酸化炭素濃度の変化を測定し、この両者に基づいて変成触媒体 3 a の温度を変化させるようにした。すなわち、一酸化炭素濃度が増加し、触媒体温度が、図 2 に示す曲線に基づき定めた上限あるいは下限値を超した場合は、触媒体温度変化が一酸化炭素濃度増加の原因と判断できるようにした。

温度測定部 8 が測定する変成触媒体 3 a の触媒体温度が上限値を超した場合、ガス温度調整部 9 を作動させ、変成部 3 に供給される水素ガスを冷却する事で、変成触媒体 3 a の触媒体温度を低下させる。

また、温度測定部 8 が測定する変成触媒体 3 a の触媒体温度が下限値を超した場合、ガス温度調整部 9 を作動させ、変成部 3 に供給される水素ガスを加熱する事で、変成触媒体 3 a の触媒体温度を上昇させる。

この動作により、変成触媒体 3 a を正常動作温度範囲で作動させ、一酸化炭素を安定的に低減させる。

なお、ガス温度調整部 9 の作動により、変成触媒体 3 a の触媒体温度を上昇または低下させたにも関わらず、検出される一酸化炭素の濃度が低下しない場合は、実施の形態 1 と同様、供給量制御部 10 の制御により、水供給部 5 から水を供給して、一酸化炭素と水を変成反応させるようにしてもよい。さらに、水供給部 5 からの水供給量を増加させたにも関わらず、一酸化炭素の低減がみられない場合は、原料供給部 4 からの、炭化水素を主成分とする原料の供給を低減するようにしてもよい。また、原料供給部 4 からの原料の低減に加えて、水供給部 5 からの水供給量の低減を行うようにしてもよい。

なお、本実施の形態では、ガス温度調節部としてガス加熱用の電気ヒータおよび冷却用の空冷ファンを組み合わせた構成を用いたが、本発明の温度調節手段は、温度測定部 8 が検出した温度と、あらかじめ設定した上限値および下限値に基づき、改質部 1 から供給される水素ガスの温度が調整できる手段であれば、どのようなものでもかまわない。例えば、改質部 1 後のガスは約 700℃となるが、変成部では約 300℃前後の温度で使用することが多い。この場合、改質部通過後のガスを冷却し変成部へ導入する必要がある。従って、冷却ファンあるいは冷却溶媒を用い冷却量のみでガス温度の調整は可能である。

さらに、温度測定部 8 の検出する変成触媒体測定温度が上記値および下限値内にとどまっ

10

20

30

40

50



ているにも関わらず、検出される一酸化炭素の濃度が実施の形態 1 と同様の上限値以上となる場合は、ガス温度調節部 8 の動作は省略して、実施の形態 1 と同様にして、直ちに水および／または原料の供給量を調節するようにしてもよい。

(実施例 1)

本発明に使用した変成触媒は、 $\text{CeO}_2$  と Pt 塩溶液とを用いて、 $\text{CeO}_2$  に Pt を分散担持させ焼結させることで調製した。この Pt を担持した  $\text{CeO}_2$  (Pt の担持量は 3 重量%) を、直径 100 mm、長さ 50 mm のコージェライトハニカムにコーティングすることで、変成触媒 3 a を作製した。

上記のような変成触媒 3 a を有する変成部 3 を有する本発明の実施の形態 1 における、水素生成装置の一動作例を示す。

まず、改質部 1 である水素ガス供給部を作動させた。原料供給部 5 から供給する原料としてメタンガスを用い、メタンガス 1 モルに対して 3 モルの水を付加して、水蒸気改質させ、一酸化炭素を約 10%、二酸化炭素を約 10% 含む水素ガスを発生させた。

この水素ガスを変成部 3 に供給し、変成反応を進行させ一酸化炭素を低減した。この時、変成触媒 3 a の水素ガス流れに対して上流に位置する温度測定部 8 の測定する温度を約 300℃ にして動作させた。本実施例での動作条件では、定常状態で一酸化炭素の濃度は約 0.5% となった。

次に、改質部 3 に供給するメタンガス量のみを約 10% 増加させ、変成部 3 に供給した。ガス流量の増加と、メタンと水の割合が低下するため、変成部出口での一酸化炭素濃度検出部で測定した一酸化炭素濃度は増加する傾向となった。

その増加に対応して、改質部 3 に供給する水量を増加させる制御を行った結果、メタンと水の割合が適正化でき、出口の一酸化炭素濃度は速やかに約 0.5% に低減する事ができた。

(実施例 2)

本発明の実施の形態 2 における、水素生成装置の他の一動作例を示す。

実施例 1 と同様に、改質部 1 である水素ガス供給部を作動させた。原料供給部 5 から供給する原料としてメタンガスを用い、メタンガス 1 モルに対して 3 モルの水を付加して、水蒸気改質させ一酸化炭素を約 10%、二酸化炭素を約 10% 含む水素ガスを発生させた。この水素ガスを変成部 3 に供給し、変成反応を進行させ一酸化炭素を低減した。この時、変成触媒 3 a の水素ガス流れに対して上流に位置する部分となる温度測定部 8 の測定する温度を約 300℃ にして動作させた。本実施例での動作条件で、定常状態で一酸化炭素を約 0.5% となった。

次に、ガス温度調整部 9 を作動させ、変成触媒 3 a を約 350℃ まで加熱した。このとき、変成触媒 3 a の触媒温度を模擬的に高温状態とし、一酸化炭素濃度を増加させるため、この動作をあえて行った。これにより、変成部 3 出口での一酸化炭素濃度は、約 0.8% と増加傾向となった。

この一酸化炭素濃度増加を異常による触媒温度の増加によるものと判断し、ガス温度調整部 8 を作動させ、変成触媒 3 a を約 300℃ まで冷却する制御を行った。この制御により、ガス中の一酸化炭素濃度は約 0.5% まで速やかに低減できることを確認した。

なお、本実施例では一酸化炭素濃度上限値を 0.8%、変成触媒温度の上限値を 350℃ とし、ガス温度調整部を動作させたが、この条件は、触媒種、装置大きさ、供給ガス量等の他の運転条件により、装置に対応して決める必要のある値であり、限定できるものではない。

(実施例 3)

本発明の実施の形態 2 における、水素生成装置の他の一動作例を示す。

実施例 1 と同様に、改質部 1 である水素ガス供給部を作動させた。原料としてメタンガスを用い、メタンガス 1 モルに対して 3 モルの水を付加して、水蒸気改質させ一酸化炭素を約 10%、二酸化炭素を約 10% 含む水素ガスを発生させた。この水素ガスを変成部 3 に供給し、変成反応を進行させ一酸化炭素を低減した。この時、変成触媒 3 a の水素ガス流れに対して上流に位置する温度測定部温度を約 300℃ にして動作させた。本実施例で



の動作条件で、定常状態で一酸化炭素の濃度は約 0.5% となった。

次に、ガス温度調整部 8 を作動させ、変成触媒体 3 a を約 250℃ まで冷却した。なお、変成触媒体 3 a の温度を模擬的に低温状態とし、一酸化炭素濃度を増加させるため、この動作をあえて行った。この動作により、変成部 3 出口での一酸化炭素濃度は、約 0.8% と増加傾向となった。

この一酸化炭素濃度増加を異常による触媒温度低下によるものと判断し、ガス温度調整部 8 を作動させ、変成触媒体を約 300℃ まで加熱する制御を行った。この制御により、ガス中の一酸化炭素濃度は約 0.5% まで速やかに低減できることを確認した。

なお、本実施例では一酸化炭素濃度上限値を 0.8%、変成触媒温度の下限値を 250℃ とし、ガス温度調整部 8 を動作させたが、この条件は、触媒種、装置大きさ、供給ガス量等の他の運転条件により、装置に対応して決める必要のある値であり、限定できるものではない。

10

上記各実施例以外の構成として、変成触媒として Cu-Zn 系触媒を用いた場合は、上限温度は 280℃、下限温度は 180℃ として、この値域内にて値を設定することが望ましい。

また、本実施の形態においては、ガス温度調節部 9 と、供給量制御部 10 とにより、原料、水の供給量と、改質部 1 からの水素ガスの温度との両方を制御するものとして説明を行ったが、本発明はこれに限定されるものではなく、ガス温度調整部 9 は省略して、供給量制御部 10 のみを備え、一酸化炭素の濃度と変成触媒温度とに基づき、水および/または原料の供給量を調節することにより、一酸化炭素濃度を低濃度に保つようにしてもよい。

20

また、本実施の形態においては、ガス温度調節部 9 と、供給量制御部 10 とにより、原料、水の供給量と、改質部 1 からの水素ガスの温度との両方を制御するものとして説明を行ったが、本発明はこれに限定されるものではなく、供給量制御部 10 は省略して、ガス温度調整部 9 のみを備え、改質部 1 からの水素ガスの温度を調節することにより、一酸化炭素濃度を低濃度に保つようにしてもよい。（実施の形態 3）

図 4 は本発明の実施の形態 3 における水素生成装置の構成図であり、同図において、41 は改質部、42 は原料供給部、43 は水供給部、44 は改質加熱部、5 は変成部であり、これらにより、水素ガスを供給する本発明のガス供給部が構成されている。

46 は浄化触媒体（図示せず）が入っている浄化部であり、ここでは浄化触媒として、Pt をアルミナ担体に担持した触媒を用いた。また、47a は本発明の加熱手段としての電気ヒーターである。

30

48 は温度検出部であり、前記浄化部 46 の浄化触媒体下流側の空間に設けてある。また、49 は空気ポンプ、410 は本発明の冷却手段としての冷却ファンである。また、411 は、温度検出部 48 の検出温度に基づき電気ヒーター 47a および冷却ファン 410 の動作を制御する、本発明の制御手段に相当する制御手段である。

以上のような構成を有する本実施の形態の水素生成装置の動作について説明するとともに、これにより、本発明の水素生成装置の制御方法の一実施の形態について説明を行う。

装置起動時において、改質加熱部 44 により、改質部 41 の加熱を開始する。続いて、原料である炭化水素成分としてメタンガスを用い原料供給部 2 から、メタンガス 1 モルに対して 4 モルの水を水供給部 3 から改質部 1 の改質触媒に供給する。

40

なお、ここでは供給メタン量を 350 L/時間とし、改質触媒温度を約 700℃ となるように改質加熱部 44 で加熱量を制御し、水蒸気改質反応を進行させる。改質部 41 後の水素ガスは、変成部 5 に供給する。

変成部 45 に供給される水素ガスは、水素とともに一酸化炭素も含む。変成部 45 では一酸化炭素と水とのシフト反応が起こる。変成部 45 で一酸化炭素が低減された水素ガスを浄化部 6 へ供給する。

ここにおいて本実施の形態では、制御手段 411 の制御により、改質部 41 への加熱と同時に電気ヒーター 47a への通電を開始し、浄化部 46 に供給される水素ガスを加熱する。浄化部 46 に供給される水素ガスの露点は約 70~80℃ となるため、電気ヒーター 47a への通電は、水素ガス中に含まれる水蒸気が凝縮しない温度でかつ酸化反応が進行す

50

る温度として温度検出部48で検出される温度が150℃を上回るまで行う。  
これにより浄化部46の温度が速やかに上昇し、装置の起動時間が電気ヒーター47aを使わないときは約90分かかっていたのに対して、約30分と3分の1に短縮できる。  
また、水素ガス中に含まれる水蒸気が浄化部46内で凝縮しないため、担持した触媒が剥離することなく、浄化触媒特性の低下防止が可能である。

起動完了後も、電気ヒーター47aは、温度検出部48で検出される温度が、140℃を下回ると通電され、150℃を上回ると通電を遮断される。

空気ポンプ49によって空気を水素ガス中に混合させることによって、浄化部46では浄化触媒体の温度が約100℃を越えると一酸化炭素と空気による選択酸化反応が促進する。

このため、浄化触媒体の温度が150を越えて、電気ヒーター47aが通電を停止した後も、温度は上昇する。

この選択酸化反応は発熱反応であるため、反応が進むにつれて温度は上昇していく。この温度上昇に伴い、二酸化炭素と水素の逆シフト反応が進行し、一酸化炭素濃度が上昇する。

一酸化炭素を効果的に低下させる触媒温度の上限は、約230℃が一つの目安となる。そこで、温度検出部48が230℃になったら冷却ファン10を作動させる。

また、一酸化炭素の酸化反応を効率よく維持するため、温度検出部48が200℃になったら冷却ファン410を停止させる。このように制御することにより、浄化部出口ガス中の一酸化炭素を100ppm以下に抑えることができる。

しかし、本実施の形態の水素生成装置を燃料電池の水素供給装置として用いた場合、燃料電池の負荷変動のために原料ガス供給量を少なくすると、浄化部46に供給される水素ガス中の一酸化炭素量が低下し、浄化部46内での反応による発熱量が低下する。その結果、浄化部46内の温度が200℃を下回り、冷却ファン410を停止させても、浄化部46内の温度がさらに低下してしまうが、温度検出部48で検出される温度が、140℃を下回ると電気ヒーター7aに通電され、温度低下に即座に対応し、浄化部出口ガス中の一酸化炭素濃度が上昇することはない。なお、上記の動作においては、150℃から200℃までの範囲では、電気ヒーター47a、冷却ファン410のいずれも用いられず、触媒における反応熱にのみ依存して酸化反応が行われる状態となっている。

このように、浄化部46での反応条件の変化に即座に対応できるよう、電気ヒーター（加熱手段）と冷却ファン（冷却手段）との併用が特に有効である。ただし、本発明は、電気ヒーターのみ備えた構成として実現してもよく、ある程度の効果を得ることができる。

上述したように、温度検出部48で検出された温度により、電気ヒーター47a、冷却ファン410の作動、停止は制御部411によって指示される。

ここでは設定温度に対し、ON/OFF制御を用いたが、PI、PID制御等さらに精密な制御方法も利用できるのは言うまでもないことである。

なお、浄化触媒には、アルミナ担体にRuを担持させたRu/アルミナ触媒、アルミナ担体にPt-Ruを担持させたPt-Ru/アルミナ触媒等貴金属を主体としたもの、また担体としてはシリカ、ゼオライト等でも使用することができる。

なお、触媒体を活性に維持するための設定温度は、使う触媒種、使用条件、装置構成によって異なるため、本実施の形態の値に限らず、それぞれの条件に応じて定めることができる。

#### （実施の形態4）

水素ガス中の一酸化炭素をさらに確実に低減させるために、浄化部を複数段で構成することが有効である。ここでは浄化部を2段で構成した例について示す。

図5は本発明の実施の形態4における水素生成装置の構成図であり、同図において、図4と同一部または相当部には同一符号を付し、詳細な説明は省略する。また419は第一浄化部、421は第二浄化部であり、それぞれ浄化触媒体（図示せず）が入っており、ここではPtをアルミナ担体に担持した触媒を用いた。

また、420、422は冷却手段としての第一、第二冷却ファンである。417、418

10

20

30

40

50

は第一、第二温度検出部であり、それぞれ浄化触媒体下流側の空間に設けた。423、424は第一、第二空気ポンプである。

上記の構成により、実施の形態3と同様に改質部加熱を開始し、原料と水を供給し、電気ヒーター47bへの通電を行う。ここでは第一温度検出部417および第二温度検出部418で検出される温度がともに150℃を上回るまで行う。

これにより浄化部419、421の温度が速やかに上昇し、装置の起動時間が電気ヒーター47bを使わないときは約90分かかっていたのに対して、約30分と3分の1に短縮できる。

起動完了後も、電気ヒーター47bは、第一、第二温度検出部417、418によって検出される温度のいずれかが140℃を下回ると通電され、いずれも150℃を上回ると通電を遮断される。

第一浄化部419では、実施の形態3と同様に、第一温度検出部417で検出される温度が230℃を上回ると第一冷却ファン420を作動させ、200℃を下回ると停止させる。

第二浄化部421では、第二温度検出部418で検出される温度が200℃を上回ると第二冷却ファン422を作動させ、170℃を下回ると停止させる。

第二浄化部421へ供給される水素ガスに含まれる一酸化炭素濃度は第一浄化部419に供給されるそれより低濃度であるため、第一浄化部419より低温でも反応が進行する。このように制御することにより、浄化部出口ガス中の一酸化炭素を10ppm以下に抑えることができる。

なお、本実施の形態においても実施の形態3と同様に、負荷変動等による反応条件の変化により、浄化部419、421の温度が低下して、第一温度検出部417、第二温度検出部418のいずれかが140℃を下回ると電気ヒーター47bが作動するため、反応条件が変動しても温度変化に即座に対応し、浄化部出口ガス中の一酸化炭素濃度が上昇することはない。

ここにおいて、第一温度検出部417、第二温度検出部418で検出された温度により、電気ヒーター47b、第一冷却ファン420、第二冷却ファン422の作動、停止は、本発明の制御手段に相当する制御部431によって制御される。

なお、浄化触媒には、アルミナ担体にRuを担持させたRu/アルミナ触媒、アルミナ担体にPt-Ruを担持させたPt-Ru/アルミナ触媒等貴金属を主体としたもの、また担体としてはシリカ、ゼオライト等でも使用することができるのは実施の形態3と同様である。

なお、本実施の形態では浄化部を2段で構成したが、本発明はさらに多段で構成しても同様な効果が得られる。

また、装置構成、使用条件によっては冷却手段を省くこともできるが、様々な条件を考慮した上においても、安定で確実な運転を行うためには、加熱手段および冷却手段を備え、併用するのが好ましい。

(実施の形態5)

図6は、本発明の実施の形態5における水素生成装置の構成図であり、図4に示した実施の形態3とは、加熱手段としての電気ヒーター440を浄化部6の外周に巻きつけた点で異なる。

装置起動時も実施の形態3と同様に操作を行い、改質部41への加熱と同時に電気ヒーター440への通電を開始する。電気ヒーター440への通電も実施の形態1と同様に、水素ガス中に含まれる水蒸気が凝縮しない温度でかつ酸化反応が進行する温度として温度検出部48が150℃を検出するまで行う。

また、起動完了後も、電気ヒーター440は、温度検出部48で検出される温度が、140℃を下回ると通電され、150℃を上回ると通電を遮断される。

ここにおいて、温度検出部8で検出された温度により、電気ヒーター440、冷却ファン410の作動、停止は制御部441によって指示される。

このように浄化部46へ供給される水素ガスを温めるだけでなく、外部から浄化部を温め

10

20

30

40

50

、触媒温度を上昇させることによって、実施の形態 1 と同様の効果が得られる。なお、本実施の形態の電気ヒーター 440 と、実施の形態 1 の電気ヒーター 47a との併用も可能である。

(実施の形態 6)

図 7 は、本発明の実施の形態 6 における水素生成装置の構成図であり、図 4 に示した実施の形態 3 とは、加熱手段として、温度に対する抵抗係数が正であり、温度が上昇すると抵抗が大きくなり、電流が流れにくくなることから、自己温度制御型ヒーターとして知られている PTC ヒーター 450 を用い、それにより温度検出部は構成から外している点で異なる。

装置起動時も実施の形態 3 と同様に操作を行い、改質部 41 への加熱と同時に PTC ヒーター 450 への通電を開始する。PTC ヒーター 450 は浄化部が約 150℃ になるまで通電するように抵抗を設定しておく。これにより起動時には浄化部 46 が約 150℃ を越えると PTC ヒーター 450 への電流が流れなくなり、加熱が終了する。また、浄化部 46 の温度が約 150℃ より低下すると、自動的に、適正な電流で PTC ヒーター 50 へ通電され加熱される。

これにより、浄化触媒の活性が維持できる温度に保たれ、浄化部出口ガス中の一酸化炭素濃度が増加することはない。また、PTC ヒーター 450 を取り付けることによって、温度検出部を取り付ける必要がなくなる。

ここにおいて、起動時の PTC ヒーター 450 の作動は制御部 451 によって指示される。

また、温度検出部と冷却手段を設け、制御部 451 を本発明の制御手段として用い、本発明の PTC ヒーターと冷却手段を併用することによっても、浄化触媒の活性が維持できる温度に保たれることは言うまでもないことである。

(実施の形態 7)

図 8 は本発明の実施の形態 7 における水素生成装置の構成図であり、図 8 において、81 は、水素ガス供給部となる水蒸気改質反応の改質触媒体を設けた改質部である。改質触媒体は、貴金属をアルミナ基体に担持したものをを用いた。また、本構成では火炎バーナー（図示せず）を改質触媒体の加熱手段とした。82 は、変成触媒体を納めた変成部である。変成触媒体として Cu-Zn 系の変成触媒を用いた。83 は、浄化触媒体 83a を納めた浄化部である。浄化触媒体 83a として、貴金属をアルミナ基体に担持し、コージライトハニカムにディップ処理したものをを用いた。84 は、改質部 81、変成部 82 および浄化部 83 の順でガスを流し浄化部 83 に出口を有するガス通気経路である。85 は、浄化部 83 の入口側に、酸化ガスを供給する装置で、本実施の形態では空気供給部とした。86 は、変成部 2 出口のガス通気経路 4 に設けた変成一酸化炭素濃度検出部であり、一酸化炭素の赤外線吸光特性を利用し、変成部 82 後ガス中の一酸化炭素濃度を測定するものである。87 は、浄化触媒体 83a 後のガス温度を測定する浄化温度検出部である。また、89 は、変成一酸化炭素濃度検出部 86 の検出する一酸化炭素濃度および浄化温度検出部 88 の検出するガス温度に基づき、浄化部 83 から外部への水素ガスの供給を制御する、本発明の制御手段に相当する制御手段である。

以下、この水素発生装置における水素供給時の動作について説明するとともに、本発明の水素発生装置の制御方法の一実施の形態について説明を行う。

まず、定常運転時には、原料として炭化水素成分であるメタンガスを用いる場合、加熱手段により改質触媒体が 700 から 750℃ の温度に加熱された改質部 1 に、メタンガス 1 モルに対して 3 モルの水を付加して供給し、水蒸気改質を進行させる。改質部 81 後のガスは、ガス通気経路 84 を通して変成部 82 に通気される。変成部 82 では、変成触媒体により改質部 81 後のガス中の一酸化炭素と水蒸気を、二酸化炭素と水素に変成反応させる。変成後のガス中の一酸化炭素濃度は、変成部 2 出口のガス通気経路 84 に設けた変成一酸化炭素濃度検出部 86 で測定する。また、このガス通気経路 84 に空気供給部 85 より、酸化ガスとして空気を供給する。空気供給後の水素ガスは、浄化部 83 に通気され、一酸化炭素を酸化あるいはメタン化反応によりさらに低減させた後、生成された水素ガス

としてガス通気経路 8 4 より水素生成装置外部に供給される。

次に、起動時の動作について説明する。まず、加熱手段を作動させ改質触媒体を加熱するとともに、メタンガス 1 モルに対して 3 モルの水を付加して、水素ガス供給部である改質部 8 1 に供給し水蒸気改質を進行させる。このガスを変成部 8 2 に供給し、変成部 8 2 を加熱するとともに変成反応を進行させ一酸化炭素濃度を低減させる。さらに、空気供給部 8 5 により変成後のガスに定常動作時を想定して、一酸化炭素量の 2 倍の酸素量を含む空気を供給した後、浄化部 8 3 に通気する。変成部 8 2 と同様に、ガスの持つ熱量を利用し浄化触媒体 8 3 a の加熱を進行させるとともに、一酸化炭素濃度を低減させる。

このとき、変成部 8 2 後の一酸化炭素濃度を測定すると共に、浄化部 8 3 後のガス温度および浄化部 8 3 後の一酸化炭素濃度の測定を行った結果について、変成部 8 2 後および浄化部 8 3 後の一酸化炭素濃度と、浄化部 3 後ガス温度との起動後の変化の一例を図 9 に示す。

10

同図より、起動初期に、変成部 8 2 後の一酸化炭素濃度の低下に伴い浄化部 8 3 後の一酸化炭素濃度も低下するが、変成部 8 2 および浄化部 8 3 のいずれにおいても、一旦低下した一酸化炭素濃度は再度上昇する結果となっている。これは、改質部 8 1 の温度が上昇し改質部 8 1 出口の一酸化炭素濃度が増加することと、変成部 8 2 および浄化部 8 3 の各触媒体温度が十分に上昇していないためである。

このように、一酸化炭素濃度のみを基準に装置の起動状態を判断した場合、その後一酸化炭素濃度の増加がみられることとなる。

一方、制御手段 8 9 により、変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 での検出濃度が設定値より低く、かつ浄化温度検出部 8 7 の検出温度が設定値より高くなったことで装置の起動状態を判断した場合、その後一酸化炭素濃度の増加がみられないことがわかる。

20

次に、本発明における装置起動判定のもう一点の特徴について説明する。

浄化部 8 3 前の一酸化炭素濃度が想定値より増加した場合、浄化部 8 3 には一酸化炭素濃度に見合う空気が導入されていないため、浄化部 8 3 後の一酸化炭素濃度は増加してしまう。しかし、浄化部 8 3 は、改質部 8 1 および変成部 8 2 から送られてきた水素ガスの保有する熱により動作適正温度まで加熱される。その結果、浄化温度検出部 8 7 の検出温度のみで制御手段 8 9 が起動判定を行った場合、一酸化炭素濃度を安定的に低減できていない状態で水素供給を開始することとなる。

このような場合にも、本発明に示すように、起動時に、変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 での検出濃度が設定値より低く、かつ浄化温度検出部 8 7 の検出温度が設定値より高くなったことで装置起動を判定すりことにより、一酸化炭素濃度が高い状態で水素供給を開始することを防止できるものである。

30

なお、浄化部 8 3 通過前の一酸化炭素濃度増加要因として、変成触媒体 8 2 a の特性低下（酸化あるいは経時的な劣化）、あるいは原料の水が供給系の故障により十分に供給されないなど S/C（スチームカーボン比）が低い条件での作動等が考えられる。これに対応させるため、変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 での検出濃度が設定値よりも増加したことを検出した場合、浄化部 8 3 に導入する空気量を増加させる、あるいは改質部 1 に供給している原料の供給量を見直す等の動作により、浄化部 8 3 後の一酸化炭素濃度を低減させる制御することを、本発明と併せて行っても良い。

40

次に、実施の形態 7 における水素生成装置と、高分子型燃料電池（図示せず）とを備えた燃料電池装置に水素ガスを供給した例について簡単に説明する。

変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 で一酸化炭素濃度検出量のみで起動状態を判断した場合、水素ガス供給後一酸化炭素による発電低下現象が現れる結果となった。一方、制御手段 8 9 にて、変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 での検出濃度の設定値を 0.5%、浄化温度検出部 8 7 の検出温度の設定値 150℃とし、起動状態を判断し高分子型燃料電池に水素ガスを供給した。この場合、水素ガス供給後何の問題もなく燃料電池での発電が維持できた。

なお、起動状態を判断する変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 での検出濃度の設定値、および浄化温度検出部 8 7 の検出温度の設定値は装置構成、使用する触媒種、水素供給量等の水素生成装置固有のもので、それぞれの装置において規定する必要がある、本実施例の値に

50

限定されるものではない。

例えば、変成部 8 2 後の水素ガスは、そこに含まれる一酸化炭素をさらに低減するために浄化部 8 3 に送られる。浄化部 8 3 における低減によって得られる一酸化炭素濃度はできるだけ低いことが望ましく、その値は、固体高分子型燃料電池の動作条件、触媒構成に依存するが、少なくとも 500 p p m 以下、発電動作を安定にするためには、100 p p m 以下にすることが望ましい。

変成部 8 2 において、浄化部 8 3 が上記の濃度まで一酸化炭素を低減できるような条件を作り出すためには、その動作条件、触媒構成で相異なるが、少なくとも 10000 p p m 以下、安定的に低減するためには、5000 p p m 以下にすることが望ましい。

したがって、変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 が検出する一酸化炭素濃度に対して設定する値は、動作条件を考慮しても、5000 p p m 以下の値に設定するのが望ましい。

10

次に、浄化部 8 3 では、用いる触媒活性が得られる温度範囲にすることで、安定的に動作させることができる。動作条件、触媒構成、触媒組成に依存するが、一酸化炭素濃度を 100 p p m 以下にするためには、本実施例で用いた P t 系触媒では、上限温度を 230℃ に、下限温度を 100℃ として、その値域内で浄化温度検出部 8 7 に対する値を設定することが望ましい。

このように、起動時に、変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 での検出濃度が設定値より低く、かつ浄化温度検出部 8 7 の検出温度が設定値より高くなったことで、変成部でも安定動作状態となり一酸化炭素濃度を安定的に低減できる状態であると判断できるものである。

なお、浄化触媒体 8 3 a 下流の温度が上がりにくいことから、本実施の形態では検出する浄化部の温度として、浄化触媒体 8 3 a 下流のガス温度を測定し、水素生成装置の起動完了判断の基準とした。

20

なお、ここで使用した浄化触媒は、 $Al_2O_3$  と P t 塩溶液とを用いて、 $Al_2O_3$  に P t を分散担持させ焼結させることで調製した。この P t を担持した  $Al_2O_3$  (P t の担持量は 3 重量%) を、直径 100 mm、長さ 50 mm のコージュライトハニカムにコーティングすることで、浄化触媒体を作製したが、本発明はこれに限るものでない。

(実施の形態 8)

図 10 は本発明の実施の形態 8 における水素生成装置の構成図であり、図 1 に示す実施の形態 7 で示した水素生成装置とほぼ同一の構成であり、同一の部分の説明は省略し相違点のみを説明する。相違点は、変成一酸化炭素濃度検出部 8 6 の代わりに、浄化部 8 3 出口のガス通気経路 8 4 に浄化一酸化炭素濃度検出部 8 8 を設けた点である。

30

このような本実施の形態は、実施の形態 7 で示した水素生成装置とほぼ同様の動作を行い、変成部 8 2 で一酸化炭素濃度の低減を行う。相違点は、水素ガス供給部となる改質部 8 1 よりガス供給を開始する起動時に、制御手段 8 9 の判断により、浄化一酸化炭素濃度検出部 8 8 での検出濃度が設定値より低く、かつ浄化温度検出部 8 7 の検出温度が設定値より高くなった場合に生成された水素ガスの供給を開始する点である。

基本的には、実施の形態 7 に示したものと同様の効果が得られるが、本構成では、浄化部 8 3 出口の一酸化炭素濃度を直接測定するため、より正確な起動判断に基づいて生成された水素ガスの供給を開始することが行えるものである。

次に、実施の形態 8 における水素生成装置から、高分子型燃料電池 (図示せず) に水素ガスを供給した例について簡単に説明する。

40

水素ガス供給部である改質部 8 1 を作動させ、変成部 8 2、浄化部 8 3 に順次ガスを通気し、制御手段 8 9 にて起動判定後、高分子型燃料電池に水素ガスを供給した。

浄化一酸化炭素濃度検出部 8 8 の検出濃度のみで起動状態を判断した場合、水素ガス供給後一酸化炭素による発電低下現象が現れる結果となった。これは、改質部温度が低く一酸化炭素濃度が低い起動初期には、変成触媒後の一酸化炭素濃度の低下に伴い、浄化部 8 3 後の一酸化炭素濃度も一旦低下する。その後、改質部 8 1 の温度上昇に伴い改質部 8 1 出口の一酸化炭素濃度は増加し、変成部 8 2 および浄化部 8 3 の各触媒体温度が十分に上昇していないため、十分に一酸化炭素濃度が低減できななかったためである。

一方、本実施の形態に示すように、浄化一酸化炭素濃度検出部 8 8 での検出濃度の設定値

50

を 20 p p m、浄化温度検出部の検出温度の設定値を 150℃とし、起動状態を判断し高分子型燃料電池に水素ガスを供給した場合、水素ガス供給後何の問題もなく燃料電池での発電が維持できた。

なお、起動状態を判断する浄化一酸化炭素濃度検出部 88 での検出濃度の設定値、および浄化温度検出部 87 の検出温度の設定値は装置構成、使用する触媒種、水素供給量等の水素生成装置固有のもので、それぞれの装置において規定する必要があり、本実施例の値に限定されるものではない。

例えば、固体高分子型燃料電池に水素ガスを供給する場合、一酸化炭素濃度、固体高分子型燃料電池の動作条件、触媒構成に依存するが、少なくとも 500 p p m 以下、発電動作を安定にするためには、100 p p m 以下にすることが望ましい。従って、浄化一酸化炭素濃度検出部 88 の設定値は、動作条件を考慮し、100 p p m もしくはそれ以下の値とするのが望ましい。

10

また、本発明は、本発明の水素生成装置と、該水素生成装置から供給される水素ガスにて動作する燃料電池とを備えた燃料電池装置として実現してもよい。

また、本発明は、上述した本発明の水素生成装置の供給量制御手段または制御手段の全部または一部機能をコンピュータにより実行させるためのプログラムであって、コンピュータと協働して動作するプログラムである。

また、本発明は、上述した本発明の水素生成装置の供給量制御手段または制御手段の機能をコンピュータにより実行させるためのプログラムを担持した媒体であり、コンピュータにより読み取り可能且つ、読み取られた前記プログラムが前記コンピュータと協働して前記機能を実行する媒体である。

20

なお、本発明の手段の一部とは、複数の手段の内の、幾つかの手段を意味し、あるいは、一つの手段の内の、一部の機能を意味するものである。

また、本発明のプログラムを記録した、コンピュータに読みとり可能な記録媒体も本発明に含まれる。

また、本発明のプログラムの一利用形態は、コンピュータにより読み取り可能な記録媒体に記録され、コンピュータと協働して動作する態様であっても良い。

また、本発明のプログラムの一利用形態は、伝送媒体中を伝送し、コンピュータにより読みとられ、コンピュータと協働して動作する態様であっても良い。

また、記録媒体としては、ROM 等が含まれ、伝送媒体としては、インターネット等の伝送媒体、光・電波・音波等が含まれる。

30

また、上述した本発明のコンピュータは、CPU 等の純然たるハードウェアに限らず、ファームウェアや、OS、更に周辺機器を含むものであっても良い。

なお、以上説明した様に、本発明の構成は、ソフトウェア的に実現しても良いし、ハードウェア的に実現しても良い。

#### 産業上の利用可能性

本発明により、炭化水素成分を水蒸気改質し水素を供給する水素生成装置において、変成触媒体温度変化、供給ガス変化等による一酸化炭素濃度増加に速やかに対応し、変成部の一酸化炭素低減特性を安定的に発揮させることを可能とし、水素の安定供給を実現する装置を、容易に実現することができる。

40

また、本発明では、浄化部に加熱手段を設けて装置起動時に制御することで、浄化部の温度を浄化触媒が作用する温度まで速やかに上昇させることにより、水素安定供給までに必要な時間を短縮させることができ、総合効率が向上する。

また、浄化部内での水素ガス中の水蒸気の凝縮を防止し、頻繁な起動停止の際にも担持した触媒が剥離せず、触媒活性を維持できるため、長期にわたって確実かつ安定に一酸化炭素を低減することのできる水素生成装置が提供できる。

また、浄化部の触媒温度を加熱手段と冷却手段を併用して制御することで、負荷変動等、浄化部での反応条件の変化による急激な温度変化にも対応でき、触媒を最適な温度に制御することができる。その結果、負荷変動等に対しても、確実かつ安定に一酸化炭素を低減することのできる水素生成装置が提供できる。

50



さらに、加熱手段として電気ヒーターを用いることによって、配管等、複雑な構成をとらなくても、負荷変動等での反応条件の変化による浄化部での温度低下に即座に対応することができる。

また、加熱手段としてPTCヒーターを用いることにより、温度検出部を設けなくとも、負荷変動等での反応条件の変化による浄化部での温度低下に即座に対応することができる。

また、本発明によれば、炭化水素成分を水蒸気改質し水素を供給する水素生成装置において、変成部通過後、あるいは浄化部通過後の一酸化炭素濃度、および浄化触媒体の浄化温度に基準値を設けその変化を測定することで、水素生成部における一酸化炭素濃度の低減状態を把握することができ、特に起動時における、一酸化炭素濃度の低減を基準とした起動状態の判断を適切に行え、一酸化炭素濃度の低い水素ガスを安定供給できる水素生成装置を提供できるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の第1の実施形態における水素生成装置の要部縦断面図である。

図2は、本発明における、PtおよびCe酸化物を用いた変成触媒の特性を示す図である。

図3は、本発明の第2の実施形態における水素生成装置の要部縦断面図である。

図4は、本発明の実施の形態1における水素生成装置の構成図である。

図5は、本発明の実施の形態2における水素生成装置の構成図である。

図6は、本発明の実施の形態3における水素生成装置の構成図である。

図7は、本発明の実施の形態4における水素生成装置の構成図である。

図8は、本発明の実施の形態1における水素生成装置の構成図である。

図9は、本発明の水素生成装置における起動後の、変成部通過後、浄化部通過後の一酸化炭素濃度、および浄化部温度の測定例を示す図である。

図10は、本発明の実施の形態2における水素生成装置の構成図である。

図11は、従来技術による水素生成装置の要部縦断面図である。

#### 符号の説明

- 1 改質部
- 2 加熱部
- 3 変成部
- 3 a 変成触媒体
- 4 原料供給部
- 5 水供給部
- 6 一酸化炭素濃度検出部
- 7 ガス経路
- 8 温度測定部
- 9 ガス温度調整部
- 10 供給量制御部
- 41 改質部
- 42 原料供給部
- 43 水供給部
- 44 改質加熱部
- 45 変成部
- 46 浄化部
- 47 a, 47 b 電気ヒーター（加熱手段）
- 48 温度検出部
- 410 冷却ファン（冷却手段）
- 81 改質部
- 82 変成部
- 83 浄化部

10

20

30

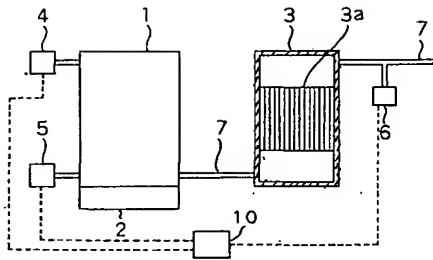
40

50

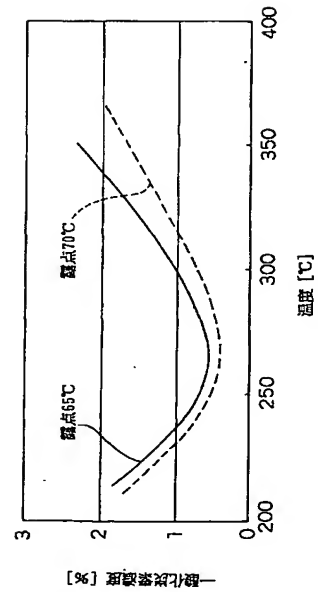


- 8 3 a 浄化触媒体
- 8 4 ガス通気経路
- 8 5 空気供給部
- 8 6 変成一酸化炭素濃度検出部
- 8 7 浄化温度検出部
- 8 8 変成一酸化炭素濃度検出部
- 8 9 制御手段

【図 1】  
第 1 図

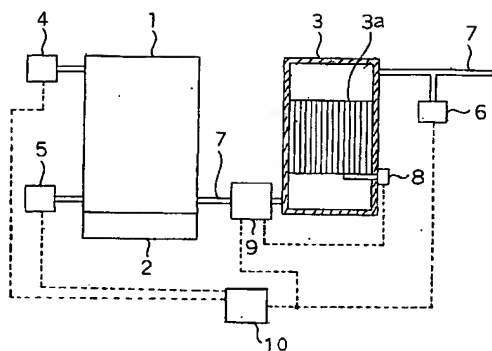


【図 2】

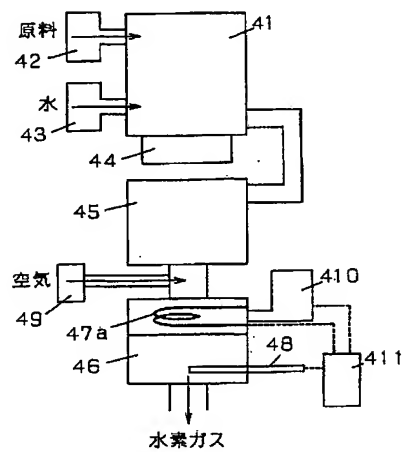


第 2 図

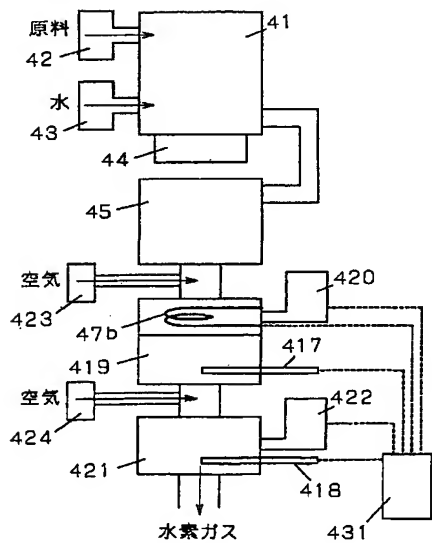
【図 3】  
第 3 図



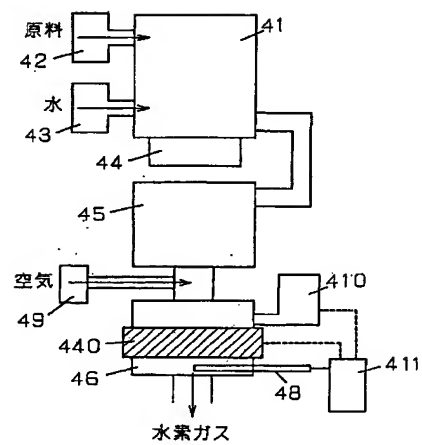
【図 4】  
第 4 図



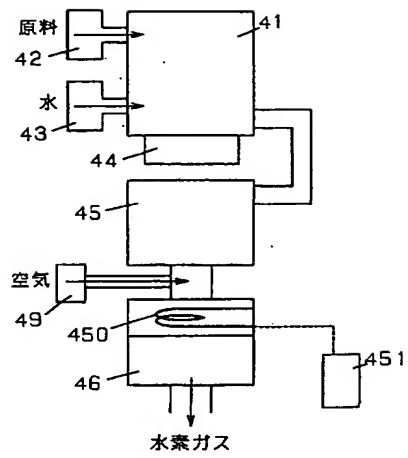
【図 5】  
第 5 図



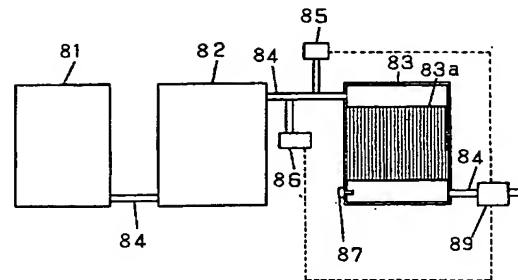
【図 6】  
第 6 図



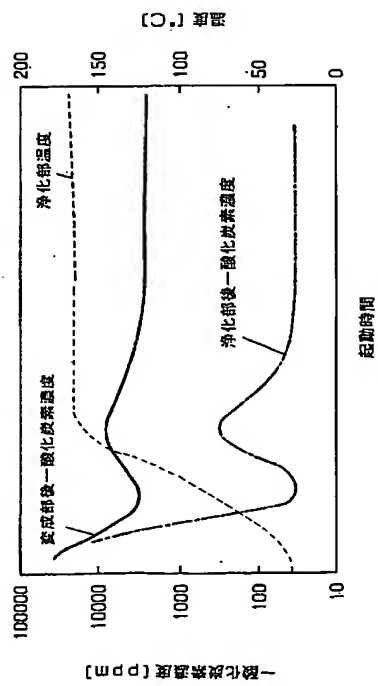
【図 7】  
第 7 図



【図 8】  
第 8 図

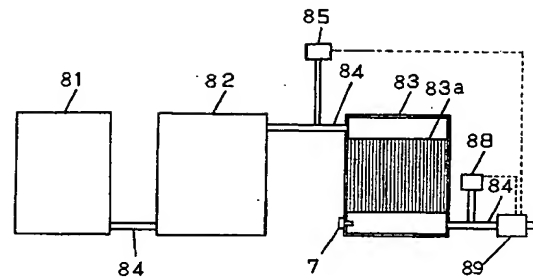


【図 9】

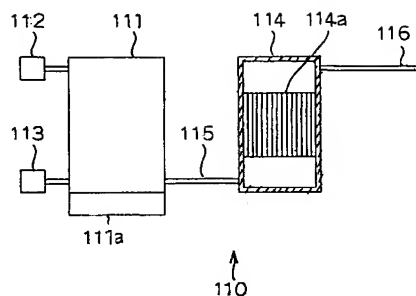


第 9 図

【図 10】  
第 10 図



【図 11】  
第 11 図



【手続補正書】

【提出日】平成14年3月12日(2002.3.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気を含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
 変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、  
 前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給をうけ、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、  
 前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、  
 前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなった場合、  
 前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、  
 前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、  
 前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置。

【請求項2】

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気とを含む水素ガスを生成する水

素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、  
前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、  
前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給を受け、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、  
前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、  
前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域内にある場合は、  
前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置。

【請求項 3】

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気を含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、  
前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、  
前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段と、  
前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給を受け、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段とを備え、  
前記温度調節手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ、前記温度検出手段が検出する温度があらかじめ設定した値域の外に有る場合に、前記ガスの温度を調節する水素生成装置。

【請求項 4】

原料と水との供給を受け、少なくとも一酸化炭素と水蒸気とを含む水素ガスを生成する水素ガス供給部と、  
変成触媒体を有し、前記水素ガス供給部から水素ガスの供給を受け、該水素ガスの変成処理を行う変成部と、  
前記変成触媒体の温度を検出する温度検出手段と、  
前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段と、  
前記変成部から前記変成処理が行われたガスの供給を受け、該変成処理が行われたガス中の一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素濃度検出手段と、  
前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段とを備え、  
前記温度調節手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段の検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ、前記温度検出手段が検出する温度があらかじめ設定した値域の外に有る場合に、前記ガスの温度を調節し、  
前記供給量制御手段は、前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域内にある場合は、  
前記水素ガス供給部における前記原料の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記原料および前記水の供給量を減らすか、  
前記水素ガス供給部における前記水の供給量を増加させるか、のいずれかの制御を行う水素生成装置。

【請求項 5】

前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大

きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域より低くなった場合、

前記温度調節手段は、前記ガスの温度を上げる請求項 3 または 4 に記載の水素生成装置。

【請求項 6】

前記一酸化炭素濃度検出手段が検出した一酸化炭素の濃度があらかじめ設定した値より大きくなり、かつ前記温度検出手段の検出した前記変成触媒体の温度があらかじめ設定した値域より高くなった場合、

前記温度調節手段は、前記ガスの温度を下げる請求項 3 または 4 に記載の水素生成装置。

【請求項 7】

削除

【請求項 8】

削除

【請求項 9】

削除

【請求項 10】

削除

【請求項 11】

削除

【請求項 12】

削除

【請求項 13】

(補正後) 請求項 1 から 4 のいずれかに記載の水素生成装置と、  
前記水素生成装置から水素ガスの供給をうけて動作する燃料電池発電部とを備えた燃料電池装置。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 15】

請求項 2 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 16】

請求項 3 に記載の水素生成装置の、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 17】

請求項 4 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段と、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラム。

【請求項 18】

削除

【請求項 19】

削除

【請求項 20】

請求項 1 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 21】

請求項 2 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 2 2】

請求項 3 に記載の水素生成装置の、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段の全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 2 3】

請求項 4 に記載の水素生成装置の、前記水素ガス供給部に対する前記原料および／または前記水の供給量を制御する供給量制御手段と、前記改質部から前記変成部に供給される水素ガスの温度を調節する温度調節手段との全部または一部としてコンピュータを機能させるためのプログラムを担持した媒体であって、コンピュータにより処理可能な媒体。

【請求項 2 4】

削除

【請求項 2 5】

削除

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP01/08345
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. <sup>7</sup> C01B3/32, C01B3/48, H01M8/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>7</sup> C01B3/32, C01B3/48, H01M8/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L, JICST FILS (JOIS)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-180749 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 11 July, 1997 (11.07.1997), Par. No. [0011]; Fig. 1 (Family: none)	7, 8, 10, 13, 18, 24 9
PX	JP 2000-285942 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 October, 2000 (13.10.2000), Par. Nos. [0030], [0031] (Family: none)	7, 8, 10, 13, 18, 24 9
Y	JP 8-293312 A (Toyota Motor Corporation), 15 November, 1996 (15.11.1996), Full text; Fig. 2 (Family: none)	11-13, 19, 25
X	JP 10-324501 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 December, 1998 (08.12.1998), Full text; drawings (Family: none)	7
Y	JP 2000-251918 A (Toshiba Corporation), 14 September, 2000 (14.09.2000), Full text (Family: none)	9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered in view of or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 January, 2002 (09.01.02)		Date of mailing of the international search report 22 January, 2002 (22.01.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP01/08345

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-208162 A (Toyota Motor Corporation), 28 July, 2000 (28.07.2000), Full text (Family: none)	11-13, 19, 25
A	JP 6-76847 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 18 March, 1994 (18.03.1994), Full text (Family: none)	1-25
A	JP 6-196189 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 15 July, 1994 (15.07.1994), Full text (Family: none)	1-25
A	JP 59-105275 A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 18 June, 1984 (18.06.1984), Full text (Family: none)	1-25
A	JP 8-329969 A (Toyota Motor Corporation), 13 December, 1996 (13.12.1996), Full text (Family: none)	1-25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08345

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that a meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical features of Claims 1, 7 and 11, which are independent claims, are "detecting the carbon monoxide concentration after conversion and controlling the amount of material and/or water to be fed to the reformer on the basis of the detected value," "installing a heating means for heating hydrogen gas to be fed to the purifier and/or the purifier" and "detecting temperature concerning a purification medium and the carbon monoxide concentration in the converter and/or the purifier, and controlling the amount of hydrogen gas to be fed from the purifier on the basis of the detected value," respectively. Therefore, these inventions are not in a technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, so that it is not deemed that they are so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP01/08345	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl <sup>1</sup> C01B3/32, C01B3/48, H01M8/06			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl <sup>1</sup> C01B3/32, C01B3/48, H01M8/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-2002年			
日本国特許実用新案公報 1994-2002年			
日本国実用新案発明公報 1996-2002年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WPI/L, JICSTファイル (JOIS)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリ*	引用文献名、及び一箇の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 9-180749 A (松下電器産業株式会社) 1997. 07. 11, [0011], 図 1 (ファミリーなし)	7, 8, 10, 13, 18, 24 9	
Y			
PX	JP 2000-285942 A (三洋電機株式会社) 2000. 10. 13, [0030], [003 1] (ファミリーなし)	7, 8, 10, 13, 18, 24 9	
PY			
X	JP 8-293312 A (トヨタ自動車株式会社) 1996. 11. 15, 全文, 図 2 (ファミ リなし)	11-13, 19, 25	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の横にも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 参考文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「B」 国際出願日以前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に基礎を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日以前、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
03.01.02		22.01.02	
国際調査機関の名称及び国 日本国特許庁 (JSA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安齊美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP01/08345
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一頁の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-324501 A(三洋電機株式会社)1998.12.08, 全文, 図面(ファミリーなし)	7
Y	JP 2000-251918 A(株式会社東芝)2000.09.14, 全文(ファミリーなし)	9
X	JP 2000-208162 A(トヨタ自動車株式会社)2000.07.28, 全文(ファミリーなし)	11-13, 19, 25
A	JP 6-76847 A(富士電機株式会社)1994.03.18, 全文(ファミリーなし)	1-25
A	JP 6-196189 A(大阪瓦斯株式会社)1994.07.15, 全文(ファミリーなし)	1-25
A	JP 59-105275 A(東京芝浦電気株式会社)1984.06.18, 全文(ファミリーなし)	1-25
A	JP 8-329969 A(トヨタ自動車株式会社)1996.12.13, 全文(ファミリーなし)	1-25

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JPO1/08345
<p>第1欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）</p> <p>法第8条第3項（PCT17条(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成できなかった。</p>	
<p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、</p>	
<p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、</p>	
<p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則8.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。</p>	
<p>第2欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）</p> <p>次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。</p> <p>独立請求項である請求の範囲第1項、7項、11項における技術的特徴は、それぞれ、「反応後の一酸化炭素濃度を検出し、検出値に基づいて改質部に供給する原料及び/又は水の量を制御すること」、「浄化部に供給される水素ガス及び/又は浄化部を加熱する加熱手段を備えること」、「浄化媒体に関する温度、並びに、変性部及び/又は浄化部における一酸化炭素濃度を検出し、検出値に基づいて浄化部から供給される水素ガスの供給量を制御すること」である。従って、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているものとは認められない。</p>	
<p>1. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p>	
<p>2. <input checked="" type="checkbox"/> 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。</p>	
<p>3. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。</p>	
<p>4. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。</p>	
<p>追加調査手数料の異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。</p>	

様式PCT/ISA/210（第1ページの続表（1））（1998年7月）

---

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 豊

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 藤原 誠二

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**